

AN 1987:138934 CAPLUS
 DN 106:138934
 ED Entered STN: 01 May 1987
 TI Manufacture of mono- and bifunctional oligophenylene oxides
 IN Tacke, Peter; Freitag, Dieter
 PA Bayer A.-G. , Fed. Rep. Ger.
 SO Ger. Offen., 5 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM C08G065-44
 ICS C08K005-13
 CC 35-5 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|-------------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | DE 3529093 | A1 | 19870219 | DE 1985-3529093 | 19850814 |
| | EP 215257 | A1 | 19870325 | EP 1986-110673 | 19860801 |
| | R: DE, FR, GB, IT | | | | |
| | JP 62039628 | A2 | 19870220 | JP 1986-187011 | 19860811 |
| PRAI | DE 1985-3529093 | A | 19850814 | | |

CLASS

| PATENT NO. | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES |
|-------------|-------|---|
| DE 3529093 | ICM | C08G065-44 |
| | ICS | C08K005-13 |
| | IPCI | C08G0065-44 [ICM, 4]; C08K0005-13 [ICS, 4] |
| | IPCR | C07C0041-00 [I, C]; C07C0041-01 [I, A]; C07C0043-00 [I, C]; C07C0043-295 [I, A]; C08G0065-00 [I, C]; C08G0065-44 [I, A] |
| EP 215257 | IPCI | C08G0065-44 [ICM, 4]; C07C0043-295 [ICS, 4] |
| JP 62039628 | IPCI | C08G0065-44 [ICM, 4] |

AB OH-terminated oligophenylene oxides with number-average mol. weight <2800 are prepared by the catalytic oxidation of phenols and/or bisphenols by O-containing gases in

Mn <2800 alkanols containing 1-30% H₂O. Stirring 1.5 g CuCl and 2 g 4-(dimethylamino)pyridine in 120 mL 98% EtOH for 30 min while adding 50 mL/h air, adding 122 g 2,6-xylenol and 600 mL EtOH, and sparging with air for 14 h gave 107.5 g polyoxyphenylene with number-average mol. weight 1813.

ST oligomeric polyoxyphenylene telechelic; oxidative polymn phenol; xlenol polymn oxidative

IT Alcohols, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)
 (C1-5, solvents, for oxidative polymerization of phenols)

IT Polyoxyphenylenes
 (hydroxy-terminated, oligomers, manufacture of)

IT Polymerization
 (oxidative, of phenols, in aqueous alcs.)

IT 24938-67-8DP, hydroxyl-terminated 25134-01-4DP,
 Poly(2,6-dimethylphenol), hydroxyl-terminated 53351-11-4DP,
 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer,
 Hydroxyl-terminated

RL: PREP (Preparation)
 (oligomeric, manufacture of)

DERWENT-ACC-NO: 1987-051088

DERWENT-WEEK: 198708

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of mono or di:functional oligo-phenylene oxide - by catalytic oxidn. with oxygen of a phenol, and a di:phenol if required, in lower aliphatic mono:hydric alcohol as solvent

INVENTOR: FREITAG, D; TACKE, P

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG [FARB]

PRIORITY-DATA: 1985DE-3529093 (August 14, 1985)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAN-IPC |
|---------------------|-------------------|----------|-------|---------|
| <u>DE 3529093 A</u> | February 19, 1987 | N/A | 005 | N/A |
| EP 215257 A | March 25, 1987 | G | 000 | N/A |
| JP 62039628 A | February 20, 1987 | N/A | 000 | N/A |

DESIGNATED-STATES: DE FR GB IT

CITED-DOCUMENTS: DE 1720830; DE 1745432 ; DE 2126434 ; EP 122412 ; US 3804864 ; US 4059568

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|---------------|-----------------|
| DE 3529093A | N/A | 1985DE3529093 | August 14, 1985 |
| EP 215257A | N/A | 1986EP0110673 | August 1, 1986 |
| JP 62039628A | N/A | 1986JP0187011 | August 11, 1986 |

INT-CL (IPC): C07C043/29, C08G065/44 , C08K005/13

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3529093A

BASIC-ABSTRACT:

Oligophenylene oxides of formula (I) and bisphenols of formula (II) both of no. - average mol. wt. below 200, where R = H or 1-5C alkyl, n = 0-5, and x, y each = 0-30 with proviso that both cannot = 0, are prepnd. by catalytic oxidn. of phenols (including at least one diphenol in case of the bisphenols) with O₂-contg. gases in a 1-5C aliphatic monofunctional alcohol, opt. with 1-30 vol.% water, as solvent.

USE/ADVANTAGE - As flame retardants for other materials, e.g. polyamides, also as comonomers in prepn. of cocondensates having partic. good heat dimensional stability. Prods. of narrow mol.wt. distribution are obtnd. without over-oxidn., mol.wt. can be regulated by controlling solubility of prod. in the alcohol through addn. of water.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION MONO DI FUNCTION OLIGO PHENYLENE OXIDE CATALYST
OXIDATION OXYGEN PHENOL DI PHENOL REQUIRE LOWER ALIPHATIC MONO
HYDRIC ALCOHOL SOLVENT

DERWENT-CLASS: A25 E14

CPI-CODES: A01-E13; A08-F; E10-E02A; E10-E02C; N02-D; N05-D;

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3529093 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C08G 65/44

C 08 K 5/13

DE 3529093 A1

⑯ Aktenzeichen: P 35 29 093.5
⑯ Anmeldetag: 14. 8. 85
⑯ Offenlegungstag: 19. 2. 87

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Tacke, Peter, Dipl.-Chem. Dr.; Freitag, Dieter,
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

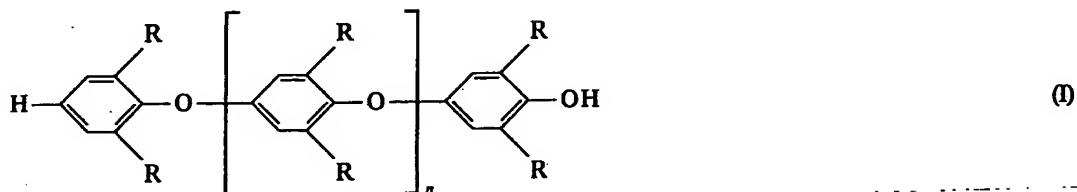
⑯ Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktionellen Oligophenylenoxiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligophenylenoxiden durch katalytische Oxidation von Phenolen mit sauerstoffhaltigen Gasen in Alkoholen.

DE 3529093 A1

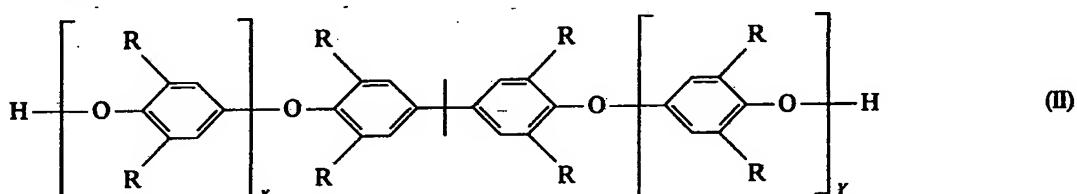
Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktionellen Oligophenylenoxiden mit einem mittleren Molgewicht $\bar{M}_n < 2800$ der Formel (I)



in welcher die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁–C₅-Alkyl stehen und n für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht.

und Bisphenolen der Formel (II) mit einem mittleren Molgewicht $\bar{M}_n < 2800$



in welcher

R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

X für eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

Y für eine ganze Zahl von 0 bis 30 steht,

mit der Maßgabe, daß entweder X oder Y verschieden von der Zahl 0 sein muß, durch katalytische Oxidation von Phenolen mit Sauerstoff-haltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel C₁–C₅-aliphatische monofunktionelle Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis zu 30 Vol-% Wasser verwendet werden.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Phenole der Formel (III)



in welcher

R unabhängig voneinander für Wasserstoff und C₁–C₅-Alkyl stehen, eingesetzt werden.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bisphenole der Formel (IV)



in welcher

R unabhängig voneinander für Wasserstoff und C₁–C₅-Alkyl stehen, eingesetzt werden.

4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol der Formel (III) etwa 2 Mol Phenol der Formel (IV) eingesetzt werden.

5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Luft als Sauerstoff-haltiges Gas verwendet wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligophenylenoxiden durch katalytische Oxidation von Phenolen mit sauerstoffhaltigen Gasen in Alkoholen.

65 Mono- und bifunktionelle Oligophenylenoxide sind bekannt. Sie können beispielsweise durch Oxidation von alkylsubstituierten Phenolen mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff-haltigen Gasen in Gegenwart spezieller Katalysatoren hergestellt werden. Die Verfahren sind beispielsweise in den US-PS 31 40 675 und 42 34 706 und der DE-OS 33 08 421 beschrieben. Danach dienen halogenierte Aliphäten und Aromaten als Lösungsmittel bei

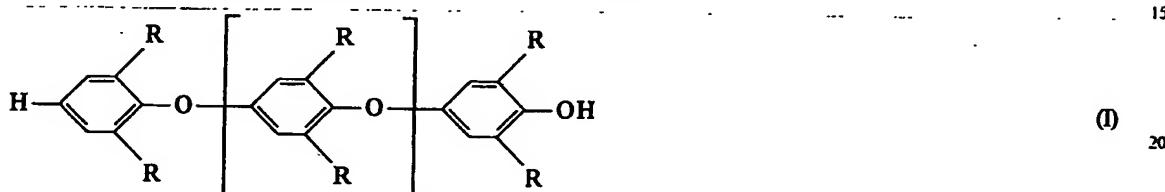
diesen Oxidationen.

Aus der DE-OS 21 26 434 ist bekannt, Polyphenylenoxide durch katalytische Oxidation in Alkoholen herzustellen.

Die genannten Lösungsmittel zeigen den Nachteil, daß in ihnen sowohl das Monomer als auch die Oligo- und Polymeren leicht löslich sind. Hieraus ergibt sich, daß im Verlauf der Oxidation Oligophenylenoxide auch dann noch der Einwirkung des Sauerstoffes ausgesetzt sind, wenn sie längst das gewünschte Molgewicht erreicht haben.

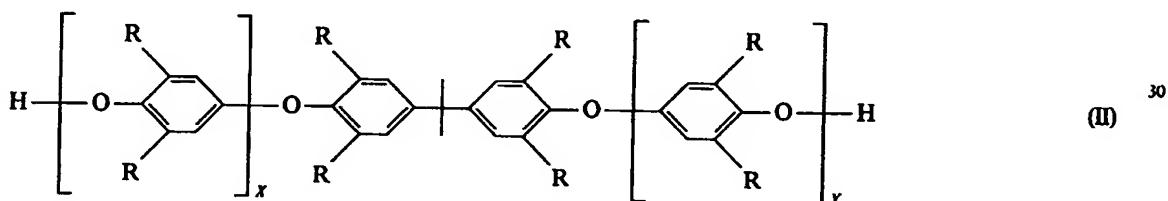
Es wurde nun gefunden, daß Oligophenylenoxide mit engen Molgewichtsverteilungen ohne Überoxidation hergestellt werden können, wenn aliphatische C₁—C₅-Alkohole als Lösungsmittel verwendet werden. Durch Zusatz von Wasser kann die Löslichkeit der Oligophenylenoxide in den Alkoholen gesteuert werden, wodurch sich bestimmte Molgewichte gezielt herstellen lassen. Das ausgefallene Material kann z. B. durch Absaugen leicht abgetrennt und durch Waschen gereinigt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktionellen Oligophenylenoxiden mit einem mittleren Molgewicht $\bar{M}_n < 2800$ der Formel (I)



in welcher die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁—C₅-Alkyl stehen und n für die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht

und Bisphenolen der Formel (II) mit einem mittleren Molgewicht $\bar{M}_n < 2800$



in welcher

R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

X für eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

Y für eine ganze Zahl von 0 bis 30 steht,

mit der Maßgabe, daß entweder X oder Y verschieden von der Zahl 0 sein muß,

durch katalytische Oxidation von Phenolen mit Sauerstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel C₁—C₅-aliphatische monofunktionelle Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30 Vol-% Wasser verwendet werden.

Vorzugsweise steht X und Y in Formel (II) unabhängig voneinander für die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

Die erzielten Molgewichte (\bar{M}_n) der hergestellten Oligomeren liegen im Bereich von 300 bis 2.800, vorzugsweise 500 bis 2.000.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Phenole sind z. B. aus den US-PS 31 40 675 und 42 34 706 und der DE-OS 33 08 421 bekannt. Bevorzugt sind Phenole mit 1 bis 2 Alkyl-Substituenten mit 1—5 C-Atomen, vorzugsweise in o-Position zur phenolischen OH-Gruppe, z. B. 2,6-Dimethylphenol.

Zur Herstellung von bifunktionellen Oligophenylenoxiden sollte mindestens ein Diphenol mitverwendet werden, z. B. 3,5,3',5'-Tetramethyl-Bisphenol-A (BPA).

Als Katalysatoren können im erfindungsgemäßen Verfahren übliche, bekannte Katalysatoren, vorzugsweise Kupfer- und/oder Manganhalogenide wie CuCl₂, CuCl, MnCl₂ verwendet werden und übliche bekannte Cokatalysatoren, z. B. Amine wie Triethylamin, N-Methylpiperidin verwendet werden. Erfindungsgemäß verwendbare Katalysatoren und Cokatalysatoren sind z. B. in der DE-A-33 08 421 beschrieben.

Als Lösungsmittel können aliphatische Alkohole mit 1 bis 15 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Neopentylalkohol, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, verwendet werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Phenole der allgemeinen Formel (III)



in welcher R die bei Formel (I) angegebenen Bedeutung hat,
und (IV)



15 in welcher R die bei Formel (I) angegebenen Bedeutung hat, eingesetzt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann im Temperaturbereich von -80 bis 100°C, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck bis 10 bar, ausgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 0 bis +40°C und Normaldruck.

15 Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens werden der Katalysator und der Cokatalysator in dem gewählten Alkohol, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasser, vorgelegt und mit einem Sauerstoff-haltigem Gas, vorzugsweise Luft, oxidiert. Dann wird das Phenol gegebenenfalls mit Bisphenol versetzt und weiter-oxidiert bis die Oligophenylenoxide ausgefallen sind. Das Produkt wird abgesaugt und gewaschen. Die Ausbeute beträgt bis zu 95%. Gegebenenfalls kann die getrennte Oxidation des Katalysatorsystems entfallen.

20 Zur Entfernung des Katalysators aus dem Produkt kann gegebenenfalls nochmals gelöst und wieder ausgefällt werden. Nach Waschen der Lösung kann dann eingedampft werden.

Bei Verwendung von Phenolen der Formel (III) entstehen vorzugsweise monofunktionelle Polyphenylenoxide der Formel (I).

25 Werden im erfundungsgemäßen Verfahren Phenole der Formel (III) und der Formel (IV) eingesetzt, entstehen vorzugsweise bifunktionelle Polyphenylenoxide der Formel (II).

25 In diesem Falle werden vorzugsweise pro Mol Phenol der Formel (IV) etwa zwei Mol Phenol der Formel (III) eingesetzt.

30 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligophenylenoxide können z. B. als Brandschutzmittel für verschiedene andere Werkstoffe (z. B. Polyamid) eingesetzt oder als Comonomere in Cokondensate eingebaut werden. Cokondensate der genannten Art sind durch besonders gute Wärmeformbeständigkeit gekennzeichnet.

Beispiel 1

35 1,5 g CuCl und 2 g N,N-Dimethyl-4-aminopyridin wurden mit 120 ml 98 Vol.-%igem Ethanol (2% Wasser) verrührt und 30 min lang wurde Luft (50 ml/h) hindurchgeleitet.

Nach Zugabe von 122 g 2,6-Dimethylphenol und weiteren 600 ml Ethanol wurde weiter Luft hindurchgeleitet. Nach ca. 5 Std. begann eine hellbraune Substanz auszufallen. Nach weiteren 7 Std. hatte sich ein dicker Brei gebildet.

40 Die Substanz wurde abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen, dann 12 Std. unter N₂ mit 300 ml 2%iger wässriger HCl verrührt, wieder abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen und im Vakkumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 107,5 g hellgelbes Pulver.

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung des monofunktionellen Oligophenylenoxides ergab \bar{M}_n 1813.

Beispiel 2

45 Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch 92 Vol.-%iges Ethanol verwendet. Die Ausbeute betrug 105,8 g hellgelbes Pulver mit \bar{M}_n 1521.

Beispiel 3

50 Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde mit 85%igem Ethanol wiederholt. Die Ausbeute lag bei 108,2 g vom \bar{M}_n 1287.

Beispiel 4

55 Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde mit 97,6%igem Methanol wiederholt. Es wurden 106,3 g Pulver vom \bar{M}_n 1392 erhalten.

Beispiel 5

60 Bei Verwendung von Isopropanol (98,6 Vol.-%ig) lag die Ausbeute bei 103,7 g vom \bar{M}_n 1878.

Beispiel 6

65 Zur Herstellung von bifunktionellem Oligophenylenoxid wurden 1,5 g CuCl und 2 g N,N-Dimethyl-4-aminopyridin mit 120 ml 90%igem Ethanol (Vol.-%) verrührt und 30 min lang Luft (50 l/h) hindurchgeleitet.

35 29 093

Anschließend wurden 28,5 g 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 97,7 g 2,6-Dimethylphenol und 600 ml 90%igem Ethanol zugesetzt und die Zuleitung von Luft fortgesetzt. Nach 13,5 Std. war ein dicker Brei entstanden.

Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Das bifunktionelle Oligophenylenoxid stellte ein hellgelbes Pulver dar.

Die Ausbeute betrug 106,4 g von \bar{M}_n 1248 (osmometrisch in CH_2Cl_2 bestimmt).

Eine gelchromatografische Analyse zeigte nur 1,3 Gew.-% monofunktionelle Anteile.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -